

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-029688

(43)Date of publication of application : 02.02.1999

(51)Int.Cl.

C08L 53/00

C08K 3/34

C08L 23/00

(21)Application number : 09-179768

(71)Applicant : NIPPON PORIKEMU KK  
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 04.07.1997

(72)Inventor : NAGAI TAKAYUKI  
NISHIO TAKESUMI  
IWAI HISAYUKI  
ZANKA YUKITO  
ISHII IZUMI  
SATO HIROKI

(30)Priority

Priority number : 09127041 Priority date : 16.05.1997 Priority country : JP

## (54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION HAVING IMPROVED COATING PERFORMANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic polymer composition excellent in processability in molding, appearance, flexural modulus, impact resistance, heat resistance, surface hardness and coating performances.

SOLUTION: This thermoplastic resin composition having improved coating performances comprises (A) 50-70 wt.% of a propylene/ethylene block copolymer resin, (B) 5-10 wt.% of an ethylene/octene random copolymer, (C) 5-10 wt.% of an ethylene/butene random copolymer, (D) 0.3-5 wt.% of an elastomer with a block structure, having 80-110°C mp(melting point) and 0.5-20 MFR(melt flow rate), composed of 20-40 wt.% of a PE(polyethylene) crystal part and 60-80 wt.% of an EBR (ethylene/butene random elastomer), shown by the formula PE.(EBR).PE and/or the formula PE.(EBR) or 0.3-5 wt.% of an elastomer with a block structure, having 15 MFR, composed of 10-40 wt.% of a PS (polystyrene) part and 60-90 wt.% of an EPR (ethylene/propylene random copolymer) and/or an EBR part, shown the formula PS.(EBR).PS and the formula PS.(EPR).PS and/or the formula PS.(EPR) and (E) 15-25 wt.% of talc.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

Searchling PA  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29688

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

P I

C 0 8 L 53/00

C 0 8 L 53/00

C 0 8 K 3/34

C 0 8 K 3/34

C 0 8 L 23/00

C 0 8 L 23/00

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平9-179768

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月4日

(31) 優先権主張番号 特願平9-127041

(32) 優先日 平9(1997) 5月16日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 596133485

日本ポリケム株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目10番1号

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 永井 隆之

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 西尾 武純

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗装性が改良された熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

\* た熱可塑性重合体組成物を提供する。

【課題】 射出成形時の加工性、外観、曲げ弾性率、耐

【解決手段】 下記(A)～(E)成分よりなる塗装性

衝撃性、引張り伸び、耐熱性、表面硬度、塗装性に優れ\*

が改良された熱可塑性樹脂組成物。

(A) 成分: プロピレン・エチレンブロック共重合体樹脂 50～70重量%

(B) 成分: エチレン・オクテンランダム共重合体 5～10重量%

(C) 成分: エチレン・ブテンランダム共重合体 5～10重量%

(D) 成分: mp 80～110℃、MFR 0.5～2.0、PE結晶部 20～40重量%、EBR部 60～80重量%の、

PE・(EBR)・PE . . . [I]

PE・(EBR) . . . [II]

又は、

MFR 15以下、PS部 10～40重量%、EPR、EBR部 60～90重量%の、

PS・(EBR)・PS . . . [III]

PS・(EPR)・PS . . . [IV]

PS・(EPR) . . . [V]

で表わされるブロック構造を有するエラストマー 0.3～5重量%

(E) 成分: タルク 15～25重量%

(2)

特開平11-29688

1

2

【特許請求の範囲】

\* することを特徴とする塗装性が改良された熱可塑性樹脂組

【請求項1】下記(A)～(E)成分より構成されてい\* 成物。

(A)成分: プロピレン単独重合体部分のメルトフローレート(MFR)が  
20～200g/10分で、同部分のアイソタクチックペンタッド分率が0.9  
8以上であり、かつブロック共重合体のMFRが10～100g/10分で、そ  
の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が5～7  
であるプロピレン・エチレンブロック共重合体樹脂 50～70重量%、

(B)成分: 40～60℃に融解点を持ち、MFRが0.5～15g/10  
分であるエチレン・オクテンランダム共重合体 5～10重量%、

(C)成分: 35℃以上に融解点を持たず、MFRが0.5～15g/10  
分であるエチレン・ブテンランダム共重合体 5～10重量%、

(D)成分: 80～110℃に融解点を持ち、MFRが0.5～20g/10  
分、ポリエチレン結晶部が20～40重量%、ランダムエラストマー部が60  
～80重量%である、下記式[I]及び/又は式[II]で表わされるブロック  
構造を有するエラストマー 0.3～5重量%

ポリエチレン・(エチレン/ブテンランダムエラストマー)・ポリエチレン

・・・[I]

ポリエチレン・(エチレン/ブテンランダムエラストマー)・・・[II]

又は、

MFRが15g/10分以下、ポリスチレン部が10～40重量%、ランダム  
エラストマー部が60～90重量%である、下記式[III]、[IV]及び/  
又は[V]で表わされるブロック構造を有するエラストマー

0.3～5重量%

ポリスチレン・(エチレン/ブテンランダムエラストマー)・ポリスチレン

・・・[III]

ポリスチレン・(エチレン/プロピレンランダムエラストマー)・ポリスチレン

・・・[IV]

ポリスチレン・(エチレン/プロピレンランダムエラストマー)・・・[V]

及び

(E)成分: 平均粒径が5μm以下であり、比表面積が3.5m<sup>2</sup>/g以上  
であるタルク 15～25重量%

【請求項2】(D)成分のエラストマーが、ブタジエン  
重合体の水素添加物であって、かつエチレン・ブテンラ  
ンダムエラストマー部分におけるブタジエンの1.2重  
合の比率が60～90重量%である、請求項1に記載の  
塗装性が改良された熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】組成物の物性が、MFR20g/10分以上、  
曲げ弾性率20,000kg/cm<sup>2</sup>以上、アイゾ  
ット衝撃値15kg・cm/cm以上、引張り伸び40  
0%以上、熱変形温度120℃以上、ロックウェル硬度  
75以上である、請求項1に記載の塗装性が改良された  
熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロピレン・エチ  
レンブロック共重合体樹脂、低結晶性エチレン・オクテ  
ン共重合体、低結晶性エチレン・ブテン共重合体、ブロ  
ック構造を有する特定のエラストマー、及び、タルクに  
より構成され、射出成形時の成形加工性が良好で、外観  
にも優れ、曲げ弾性率、耐衝撃性、引張り伸び、耐熱

性、表面硬度が良好で、かつ塗装性にも優れる、自動車  
内装部品等の射出成形品に好適な、塗装性が改良された  
熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリプロピレン樹脂に、エチレン・プロ  
ピレン共重合体や各種エチレン系共重合体及びタルクを  
加えて、耐衝撃性や剛性を高めようという試みは従来よ  
り数多く行われている。例えば、優れた耐衝撃性を有す  
る特公昭63-42929号、特開昭64-150号、  
特開昭64-66263号、特開平1-204946号  
の各公報に記載の樹脂組成物が知られている。しかし、  
上記特公昭63-42929号公報に記載の組成物で  
は、格別に高結晶性のポリプロピレンを用いていないた  
めに十分な曲げ弾性率や耐熱性が得られない。

【0003】また、特開昭64-150号、特開昭64  
-66263号及び特開平1-204946号の各公報  
に記載の組成物では、タルクの配合量が少ないためにパ  
ンパーの様な用途には適しているが、内装材に使用する  
には曲げ弾性率が大幅に不足したものである。また、エ

50

(3)

特開平11-29688

チレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体と多量の無機充填剤を配合した特公平4-159345号公報に記載の組成物が知られているが、比重が大きく自動車を軽量化するとの観点から好ましくない。

【0004】一方、上記のような欠点を改良する試みとして、特開平7-53843号公報に記載の組成物が提案されているが、低圧、ハイスイクル成形が要求される用途においては、更に高流動性である材料が要求されており、このような高度な要求性能を満足するためには、該組成物は流動性が不十分である。また、内装材については、その商品性を高めるために多くの場合塗装を施しているが、その塗膜はポリプロピレン系材料との塗膜密着性が弱く、特に油脂が介在する特殊な場合の塗膜密着性をも考慮すると、より密着性の高い材料が望まれているのが現状である。このような課題を解決する材料としては、特願平7-30030号、特願平8-240790号等として提案したが、内装材用の塗装性については何等記載がされていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような課題\*

(A) 成分：プロピレン単重合体部分のメルトフローレート (MFR) が  $20 \sim 200 \text{ g}/10 \text{ 分}$  で、同部分のアイソタクチックペンタッド分率が  $0.98$  以上であり、かつブロック共重合体の MFR が  $10 \sim 100 \text{ g}/10 \text{ 分}$  で、その重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比 (Mw/Mn) が  $5 \sim 7$  であるプロピレン・エチレンブロック共重合体樹脂  $50 \sim 70$  重量%

(B) 成分：  $40 \sim 60^\circ\text{C}$  に融解点を持ち、MFR が  $0.5 \sim 15 \text{ g}/10 \text{ 分}$  であるエチレン・オクテンランダム共重合体  $5 \sim 10$  重量%

(C) 成分：  $35^\circ\text{C}$  以上に融解点を持たず、MFR が  $0.5 \sim 15 \text{ g}/10 \text{ 分}$  であるエチレン・ブテンランダム共重合体  $5 \sim 10$  重量%

(D) 成分：  $80 \sim 110^\circ\text{C}$  に融解点を持ち、MFR が  $0.5 \sim 20 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、ポリエチレン結晶部が  $20 \sim 40$  重量%、ランダムエラストマー部が  $60 \sim 80$  重量%である、下記式 [I] 及び/又は式 [II] で表わされるブロック構造を有するエラストマー  $0.3 \sim 5$  重量%

ポリエチレン・(エチレン/ブテンランダムエラストマー)・ポリエチレン  
 $\cdots [I]$

ポリエチレン・(エチレン/ブテンランダムエラストマー)  $\cdots [II]$

又は、

MFR が  $15 \text{ g}/10 \text{ 分}$  以下、ポリスチレン部が  $10 \sim 40$  重量%、ランダムエラストマー部が  $60 \sim 90$  重量%である、下記式 [III]、[IV] 及び/又は [V] で表わされるブロック構造を有するエラストマー

$0.3 \sim 5$  重量%

ポリスチレン・(エチレン/ブテンランダムエラストマー)・ポリスチレン  
 $\cdots [III]$

ポリスチレン・(エチレン/プロピレンランダムエラストマー)・ポリスチレン  
 $\cdots [IV]$

ポリスチレン・(エチレン/プロピレンランダムエラストマー)  $\cdots [V]$

及び

(E) 成分：平均粒径が  $5 \mu\text{m}$  以下であり、比表面積が  $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であるタルク  $15 \sim 25$  重量%

【0008】

50 【発明の実施の形態】

\* 課題を解決しつつ、高流動性で、かつ良好な物性を発現し、成形加工性、塗装性に優れた、インストルメントパネルを始めとする自動車内装部品に好適な組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために種々検討した結果、高流動性で極めて高い結晶性を有するプロピレン単重合体部分を備えたプロピレン・エチレンブロック共重合体に、特定の結晶性を有するエラストマー成分、結晶性をほとんど有していないエラストマー成分、相溶化剤成分としてのブロック構造を有するエラストマー、及び、タルクを特定な比率で配合することにより、上記高流動性で、かつ良好な物性を発現し、成形加工性にも優れ、塗膜の密着性が改良された組成物が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明の塗装性が改良された熱可塑性樹脂組成物は、下記 (A) ~ (E) 成分より構成されていることを特徴とするものである。

# [I] 熱可塑性樹脂組成物

## (1) 構成成分

### (A) プロピレン・エチレンブロック共重合体 ((A) 成分)

本発明の塗装性が改良された熱可塑性樹脂組成物を構成するプロピレン・エチレンブロック共重合体樹脂

((A) 成分) は、メルトフローレート (MFR: 230°C, 2.16 kg 荷重) が 10~100 g/10 分、好ましくは 20~80 g/10 分、特に好ましくは 30~60 g/10 分のもので用いられる。プロピレン・エチレンブロック共重合体の MFR が上記範囲未満であると流動性が不足し、薄肉成形品を成形する際に大きな型締め力のある成形機を必要とするか、或いは、成形温度を高くする必要性が生じるので、生産性に悪影響を及ぼす。逆に、プロピレン・エチレンブロック共重合体の MFR が上記範囲を超過する場合、耐衝撃性等の特性が低下する。

[0009] 上記プロピレン・エチレンブロック共重合体の MFR は、重合時に調整したもの、或いは、重合後にジアルキルパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド等の有機過酸化化物で調整したものであっても良い。また、プロピレン・エチレンブロック共重合体の分子量分布を表わすブロック共重合体の重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比 (Mw/Mn) は 5~7、好ましくは 5.5~6.5 の範囲のもので用いられる。これら範囲外のものでは衝撃強度が低下する。上記分子量分布を表わす重量平均分子量と数平均分子量の比 (Mw/Mn) は、GPC (Gel Permeation Chromatography) により求められる値である。

[0010] 該プロピレン・エチレンブロック共重合体中のプロピレン単独重合体部分の MFR が 20~200 g/10 分、好ましくは 30~150 g/10 分、特に好ましくは 40~100 g/10 分であり、同部分のアイソタクチックペンタッド分率 (P) が 0.98 以上、好ましくは 0.985 以上のものである。上記プロピレン・エチレンブロック共重合体中のプロピレン単独重合体部分の MFR が上記範囲未満であると流動性が不十分となり、また、MFR が上記範囲を超過すると耐衝撃性が低下する。

[0011] また、上記プロピレン・エチレンブロック共重合体中のプロピレン単独重合体部分のアイソタクチックペンタッド分率 (P) が上記範囲未満では曲げ弾性率が不十分であるので不適当である。なお、ここでアイソタクチックペンタッド分率 (P) とは、<sup>13</sup>C-NMR を用いて測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック分率である。

[0012] また、プロピレン・エチレンブロック共重合体中のエチレン含量は 2~8 重量% のものが好ましく、該ブロック共重合体中のエラストマー部分のエチレ

ン含量は 30~50 重量% のものが好ましい。エチレン含量が上記範囲未満では耐熱性が劣る傾向があり、また、上記範囲を超えるものは曲げ弾性率や表面硬度が不足する傾向にある。上記エチレン含量は赤外吸収スペクトルより算出してより求められる。

### [0013] プロピレン・エチレンブロック共重合体の製造

上記プロピレン・エチレンブロック共重合体の製造には、高立体規則性触媒が用いられる。上記触媒の製造例としては、四塩化チタンを有機アルミニウム化合物で還元し、更に各種の電子供与体及び電子受容体で処理して得られた三塩化チタン組成物と、有機アルミニウム化合物及び芳香族カルボン酸エステルとを組み合わせる方法 (特開昭 56-100806 号公報、特開昭 56-120712 号公報、特開昭 58-104907 号の各公報参照)、及び、ハロゲン化マグネシウムに四塩化チタンと各種の電子供与体を接触させる担持型触媒を用いる方法 (特開昭 57-63310 号公報、特開昭 63-43915 号公報、特開昭 63-83116 号の各公報参照) 等の公知の方法を例示することができる。上記触媒の存在下、気相流動床、溶液法、スラリー法等の製造プロセスを適用して、プロピレンとエチレンとを用いて重合することにより得られる。

### [0014] 配合量比

上記プロピレン・エチレンブロック共重合体の配合量は、本発明の塗装性が改良された熱可塑性樹脂組成物中に 50~70 重量%、好ましくは 53~70 重量%、特に好ましくは 55~70 重量% 含有させることが重要である。該配合量が上記範囲未満であると曲げ弾性率が低下し、逆に上記範囲を超過する場合は耐衝撃性が低下する。

### [0015] (B) エチレン・オクテンランダム共重合体 ((B) 成分)

本発明の塗装性が改良された熱可塑性重合体組成物を構成するエチレン・オクテンランダム共重合体 ((B) 成分) は、耐衝撃性を向上しつつ、かつ良好な表面硬度、良好な塗装性を発現させる目的で用いられる。また、後記 (C) 成分及び (D) 成分と併用することによって、更に高度な物性バランスと塗装性を兼ね備えた材料を構築することができる。この (B) 成分は、示差走査熱量計 (DSC) による測定で 40~60°C、好ましくは 40~55°C に融解点を持つエラストマーである。融解点が上記範囲を超える場合は塗装性が劣り、逆に上記範囲未満であると表面硬度が不十分となる。この際、オクテンの含有量に関わらず融解点が上記温度範囲内にあるものであれば良いが、好ましくはオクテン含量は 15~19 mol%、更に好ましくは 16~18 mol% のものが塗装性及び表面硬度の観点から好適である。なお、ここでオクテン含量とは、Macromolecule (1982) 15, 353~360 及び同 1402~1

406の記載に基づき<sup>13</sup>C-NMRにおいて算出した値である。

【0016】このエチレン・オクテンランダム共重合体のメルトフローレート(230℃、2.16kg荷重)は0.5~15g/10分、好ましくは0.75~9g/10分、特に好ましくは1~6g/10分の範囲のものが用いられる。上記エラストマーのMFRが上記範囲未満の場合には耐衝撃性が不十分となり、上記範囲を超過する場合はロックウェル硬度が不十分となる。上記エチレン・オクテンランダム共重合体は、1種類である必要はなく、2種類以上の混合物であっても良い。また、

(B)成分の密度は0.90g/cm<sup>3</sup>以下、中でも0.86~0.89g/cm<sup>3</sup>、特に0.865~0.880g/cm<sup>3</sup>のものが耐衝撃性及び表面硬度の面から好適に用いられる。上記(B)成分の密度は160℃にてプレス成形した1mm厚のシートを50mm×50mm×1mmに打ち抜きアニールすることなしに密度勾配管を用いて測定した。

【0017】エチレン・オクテンランダム共重合体の製造

(B)成分のエチレン・オクテンランダム共重合体は、ハロゲン化チタンのようなチタン化合物と、アルキルアルミニウム-マグネシウム錯体、アルキルアルコキシアルミニウム錯体の様な有機アルミニウム-マグネシウム錯体、アルキルアルミニウム、又は、アルキルアルミニウムクロリド等とを組合せてなる、いわゆるチーグラ型触媒、WO-91/04257号公報等に記載されているメタロセン化合物等によって重合することができる。とりわけメタロセン化合物を用いて共重合した場合により好ましい効果を得ることができる共重合体が得られる。共重合法としては、気相流動床、溶液法、スラリー法等の製造プロセスを適用して共重合することができる。

【0018】配合量比

上記エチレン・オクテンランダム共重合体の配合量は、本発明の塗装性が改良された熱可塑性重合体組成物中に5~10重量%、好ましくは6~9重量%含有させることが重要である。該配合量が上記範囲未満では耐衝撃性、塗装性が低下し、逆に上記範囲を超過すると曲げ弾性率が低下する。

【0019】(C)エチレン・ブテンランダム共重合体((C)成分)

本発明の塗装性が改良された熱可塑性重合体組成物を構成するエチレン・ブテンランダム共重合体((C)成分)は、耐衝撃性を向上しつつ、かつ良好な塗装性を発現させる目的で用いられる。また、上記(B)成分、後記(D)成分とを併用することによって、更に高度な物性バランスと塗装性を兼ね備えた材料を構築することができる。この(C)成分は、示差走査熱量計(DSC)による測定で35℃以上に融解点を持たない、実質上非

晶性のエラストマーである。35℃以上に融解点を持つものであると、塗装性が不十分となる。このエチレン・ブテンランダム共重合体のメルトフローレート(MFR:230℃、2.16kg荷重)は0.5~15g/10分、好ましくは1~8g/10分、特に好ましくは2~7g/10分の範囲のものが用いられる。上記エラストマーのMFRが上記範囲未満の場合には耐衝撃性が不十分となり、上記範囲を超過する場合はロックウェル硬度が不十分となる。上記エチレン・ブテンランダム共重合体は、1種類である必要はなく、2種類以上の混合物であっても良い。

【0020】エチレン・ブテンランダム共重合体の製造

上記エチレン・ブテンランダム共重合体は、上記(B)成分と同様に、チーグラ型触媒、フィリップス型触媒、メタロセン触媒等のイオン重合触媒の存在下に、気相流動床法、溶液法、スラリー法等の製造プロセスを適用して、エチレンとブテンを共重合することにより得られるものであり、ブテンの含有量に関わらず実質上非晶性のエラストマー状のものであれば良い。このブテン含有量は25重量%を超過するもの、特に30重量%を超過するものが、耐衝撃性改良の観点から良好であるので好ましい。上記ブテン含有量はMacromolecules(1982)15、353~360及び1402~1406に記載されている<sup>13</sup>C-NMRに準拠して測定し求められる。上記エチレン・ブテンランダム共重合体の配合量は、本発明の塗装性が改良された熱可塑性重合体組成物中に5~10重量%、好ましくは6~9重量%含有させることが重要である。該配合量が上記範囲未満では耐衝撃性、耐油脂汚染性が劣り、逆に上記範囲を超過すると曲げ弾性率が低下する。

【0021】(D)ブロック構造を有するエラストマー((D)成分)

本発明の塗装性が改良された熱可塑性樹脂組成物を構成するブロック構造を有するエラストマー((D)成分)は、上記(B)成分及び(C)成分の耐衝撃改良効果をより有効に発現させるためのもので、少量の添加であってもその効果を発現することができる。

【0022】ブロック構造を有するエラストマーの物性

このブロック構造を有するエラストマー((D)成分)の内、式[I]及び[II]に示すものの、融解点は、示差走査熱量計(DSC)による測定で80~110℃、好ましくは90~105℃の範囲内であることが重要である。この融解点が上記範囲外のものであると耐衝撃性が不十分となる。また、本発明に用いられるブロック構造を有するエラストマー((D)成分)の内、式[I]及び[II]に示すものの、メルトフローレート(230℃、2.16kg荷重)は0.5~20g/10分、好ましくは0.5~15g/10分の範囲のものが用いられる。上記エラストマーのMFRが上記範囲外の場合には耐衝撃性が不十分となる。このブロック構造

を有するエラストマー（（D）成分）の内、式〔I〕及び〔II〕に示すものは、ポリエチレン構造とエラストマー構造とを必須成分として含有し、そのどちらかの構造が欠如していても上記性能を十分に発現することは\*

ポリエチレン・（エチレン／ブテンランダムエラストマー）・ポリエチレン

・・・〔I〕

ポリエチレン・（エチレン／ブテンランダムエラストマー）・・・〔II〕

上記ポリエチレン構造を有する結晶部分の比率は、20～40重量％、好ましくは25～35重量％である。また、エラストマー構造を有する部分の比率は、60～80重量％、好ましくは65～75重量％であり、好適には、そのブテン構造の含量（1、2重合比率）が、好ましくは60～90重量％、特に好ましくは65～85重量％のものである。いずれの比率であっても、この範囲外であると耐衝撃性が劣る傾向がある。上記1、2重合比率は赤外吸収スペクトルの測定結果から算出した。

〔0024〕更に、このブロック構造を有するエラストマー（（D）成分）の内、式〔III〕、〔IV〕及び〔V〕に示すもののメルトフローレート（230℃、※

ポリスチレン・（エチレン／ブテンランダムエラストマー）・ポリスチレン

・・・〔III〕

ポリスチレン・（エチレン／プロピレンランダムエラストマー）・ポリスチレン

・・・〔IV〕

ポリスチレン・（エチレン／プロピレンランダムエラストマー）・・・〔V〕

上記ポリスチレン構造を有する部分の比率は、10～40重量％、好ましくは15～35重量％である。また、エラストマー構造を有する部分の比率は、60～90重量％、好ましくは65～85重量％のものである。いずれの比率であっても、この範囲外であると耐衝撃性が劣る傾向がある。

〔0025〕ブロック構造を有するエラストマーの製造  
これらエラストマーの製法については特に限定されることはないが、例えば、式〔I〕及び〔II〕に示すものに付いては、特開平8-269264号公報に記載されているような、いわゆる、リビング重合を用いることができる。例えば、*n*-ブチルリチウムを重合開始剤としてシクロヘキサン等の溶媒中でブタジエンの1、4重合を高比率で行った後、テトラヒドロフランの様な、極性溶媒を添加して溶媒の極性を操作することにより1、2重合の生成比率を向上させることができる。この段階で水素添加の操作を行えば、式〔I〕に示すジブロック構造のエラストマーが得られる。また、これらをカップリング剤を用いてカップリング処理した後に水素添加の操作を行えば、式〔I〕に示すトリブロック構造のエラストマーが得られる。本発明に用いる、この式〔I〕及び〔II〕に示すものは、1、2重合の比率が、好ましくは60～90重量％、特に好ましくは65～85重量％のものである。この1、2重合の比率が上記範囲以外であると上記性能を十分に発現させることができない傾向がある。また、例えば式〔III〕に示すものに付い

\*さない。

〔0023〕該ブロック構造を有するエラストマーは、下記式に示すようなトリブロック構造〔I〕であっても、ジブロック構造〔II〕であってもかまわない。

※2、16kg荷重）は、15g/10分以下、好ましくは0.3～15g/10分の範囲のものが用いられる。

10 上記エラストマーのMFRが上記範囲外の場合には耐衝撃性が不十分となる。このブロック構造を有するエラストマー（（D）成分）の内、式〔III〕、〔IV〕及び〔V〕に示すものは、ポリスチレン構造とエラストマー構造とを必須成分として含有し、そのどちらかの構造が欠如していても上記性能を十分に発現することはできない。該ブロック構造を有するエラストマーは、下記式に示すようなトリブロック構造〔III〕、〔IV〕であっても、ジブロック構造〔V〕であってもかまわない。

い。

ては、米国特許第3,595,942号及び第4,188,432号各明細書に記載の方法により製造することができる。すなわち、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を、コバルト又はニッケルのアルコキシドをアルキルアルミニウム化合物で還元してなる触媒の存在下に25～175℃の温度で水素化することにより、ブタジエン部分だけ選択的に水素化され、エチレンとブテンとの共重合体に相当する構造となる。

#### 〔0026〕配合量比

上記ブロック構造を有するエラストマー（（D）成分）の配合量としては、本発明の塗装性が改良された熱可塑性重合体組成物中に0.3～5重量％、好ましくは0.5～3重量％、特に好ましくは0.75～3重量％含有させることが重要である。上記配合量が多すぎるとロックウェル硬度が低下し、逆に配合量が少なすぎると上記の効果が無くなる。

#### 〔0027〕（E）タルク（（E）成分）

本発明の塗装性が改良された熱可塑性重合体組成物を構成するタルクとしては、平均粒径が5μm以下、好ましくは0.5～3μmであり、かつ比表面積が3.5m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは3.5～6m<sup>2</sup>/gのものである。これらが上記範囲外のものでは曲げ弾性率が低下するので好ましくない。該平均粒径の測定は、液層沈降方式光透過法（例えば、島津製作所製C型等）によって測定した粒度累積分布曲線から読み取った累積量50重量％の時の粒径値である。また、比表面積の測定は、空



(7)

特開平11-29688

11

気透過法（例えば、島津製作所製SS-100型恒圧通気式比表面積測定装置等）による測定値から求めることができる。これらのタルクは、例えば、乾式粉碎した後、乾式分級することによって製造することができる。タルクは、重合体との接着性或いは分散性を向上させる目的で、各種の有機チタネート系カップリング剤、有機シランカップリング剤、脂肪酸、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル等によって表面処理したものを用いても良い。

#### 【0028】配合量比

該タルクの配合量としては、本発明の塗装性が改良された熱可塑性重合体組成物中に15～25重量%、好ましくは17～23重量%含有させることが重要である。タルクの配合量が上記範囲未満では曲げ弾性率が不足し、上記範囲を超える場合は引張り伸びが低下する。

#### 【0029】(F) 付加的成分（任意成分）

本発明の塗装性が改良された熱可塑性重合体組成物中には、上記(A)～(E)の必須の構成成分の他に、本発明の効果を著しく損なわない範囲内で、他の付加的成分（任意成分）を添加することができる。この様な付加的成分（任意成分）としては、フェノール系、硫黄系、燐系等の酸化防止剤；ヒンダードアミン系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系の耐熱劣化防止剤；有機アルミニウム化合物、有機錳化合物、ソルビール系化合物等の核剤；ステアリン酸の金属塩に代表される分散剤；キナクリドン、ペリレン、フタロシアニン、酸化チタン、カーボンブラック等の着色物質；繊維状チタン酸カリウム、繊維状マグネシウムオキシサルフェート、繊維状副酸アルミニウム、炭酸カルシウム等のウイスキー；炭素繊維やガラス繊維等の物質を例示することができる。

#### 【0030】(2) 熱可塑性樹脂組成物の製造

##### (A) 混練

本発明の塗装性が改良された熱可塑性樹脂組成物は、上記構成成分を通常の、押出機、バンバリーミキサー、ローラー、ブラベンダーブラストグラフ、ニーダーブラベンダー等を用いて、設定温度180～250℃にて混練することにより製造されるが、これらの中でも押出機、特に二軸押出機を用いて製造することが好ましい。

##### (B) 成形加工

本発明の塗装性が改良された熱可塑性樹脂組成物の成形加工法は、特に限定されるものではないが、奏される発明の効果から見て射出成形法を用いることが適している。

#### 【0031】[II] 熱可塑性重合体組成物の物性

上記方法によって製造された本発明の塗装性が改良された熱可塑性樹脂組成物は、射出成形時の加工性が良好で、曲げ弾性率、耐衝撃性、引張り伸び、表面硬度、耐熱性、塗装性の優れた下記の物性を示すことができ、かつ、自動車内装材用塗料に対して良好な塗装性を実現する。

12

(a) MFR：20g/10分以上、更に好ましくは25g/10分以上

(b) 曲げ弾性率：20,000kg/cm<sup>2</sup>以上、更に好ましくは23,000～28,000kg/cm<sup>2</sup>

(c) アイゾット（IZOD）衝撃値：15kg・cm/cm以上、好ましくは18kg・cm/cm以上

(d) 引張り伸び：400%以上、更に好ましくは500%以上

(e) ロックウェル硬度：75以上、更に好ましくは80以上

(f) 熱変形温度：120℃以上、好ましくは130℃以上

#### 【0032】[III] 用途

上記の性能を発現できる素材であることから、種々の成形品に加工することができるが、中でも自動車内装部品等の射出成形品、特にインストルメントパネル、ドアトリム、ビラートリム、コンソールボックス等に用いることが好ましい。

#### 【0033】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示して本発明を更に具体的に説明する。

#### [I] 測定法

(1) MFR：ASTM-D1238に準拠し、2.16kg荷重にて230℃の温度で測定した。

(2) アイソタクチックペンタッド分率（P）：<sup>13</sup>C-NMRを用いてMacromolecule, 8, 687 (1975)に記載の方法に基づいて測定した。

(3) 重量平均分子量と数平均分子量の比（Mw/Mn）：GPC（Gel Permeation Chromatography）により測定した。

(4) 融解点：DSCにて180℃まで加熱してサンプルを融解させた後、10℃/minの速度で-100℃まで冷却し、更に10℃/minにて昇温して得られた融解温度のデータより融解点を求めた。

(5) 曲げ弾性率：ASTM-D790に準拠し、23℃において曲げ速度2mm/分で測定した。

【0034】(6) 耐衝撃性：ASTM-D790に準拠し、23℃でのアイゾット衝撃値で評価した。

(7) 引張り伸び：ASTM-D638に準拠して、23℃における10mm/分の速度で測定し、評価した。

(8) 表面硬度：ASTM-D785に準拠し、23℃におけるロックウェル硬度をRスケールで評価した。

(9) 熱変形温度：ASTM-D648に準拠し、4.6kg荷重を用いて測定した。

(10) 塗装性（耐油脂汚染性）：100トンの成形機を用い、シボ加工（トヨタ自動車グレインC担当）を施した金型で120mm□×3mmtなる形状のテストピースを成形し、これに自動車内装材用塗料（オリジン電気社製：プラネットPP-7）を塗布し、60℃の温

(8)

特開平11-29688

13

度で5分間加熱処理した後、牛脂試薬（ナカライテクス社製牛脂）を2g/cm<sup>2</sup>の割合で塗布して、80℃の温度で7日オープン内で加熱処理した。得られたテストピースにカッターにて2mm平方のマスを作成し、これにニチバンセロテープを貼り付け、引き剥がすことにより、塗膜の剥がれを観察し、密着性を下記の基準で評価した。

○：全く剥がれないもの

△：一部剥がれるもの

×：その他

【0035】[II] 実験例

実施例1～16及び比較例1～21

表1～表6に示す原材料を、表7、表8及び表9に示す組成の割合で配合し、更にテトラキス〔メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)

表 1

種類	(A) 成分：プロピレン・エチレンブロック共重合体				
	プロピレン単独重合体部				
	M F R (g/10分)	アイソタクチック ペンタッド分率	M F R (g/10分)	エチレン含量 (重量%)	分子量分布 Mw/Mn
PP-1	81	0.988	50	3.8	5.7
PP-2	125	0.983	68	4.1	5.8
PP-3	60	0.991	28	4.3	6.3
PP-4	210	0.981	120	3.9	5.2
PP-5	14	0.981	8	4.1	6.1
PP-6	77	0.963	48	4.1	5.5
PP-7	120	0.989	49	4.8	8.3
PP-8	53	0.986	53	3.9	4.4

【0037】

※ ※ 【表2】

表 2

種類	(B) 成分：エチレン・オクテン共重合体			
	M F R (g/10分)	融解温度 (℃)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	オクテン含量 (mol%)
PEX-1	1.8	48	0.866	16
PEX-2	5	45.5	0.865	16
PEX-3	1.3	46	0.865	16
PEX-4	9.3	65	0.872	13
PEX-5	8	0℃以下	0.856	19
PEX-6	30	45	0.865	13
PEX-7	0.4	47	0.867	16

【0038】

【表3】

14

＊ル）プロピオネート〕メタン（チバガイギー社製IRGANOX1010）0.1重量部及びステアリン酸マグネシウム0.4重量部を配合して、川田製作所製スーパーミキサーで5分間混合した後、神戸製鋼所製二軸混練機（2FCM）にて210℃の設定温度で混練造粒することにより熱可塑性重合体組成物を得た。その後、この熱可塑性重合体組成物を型締力350トンの射出成形機にて成形温度210℃で成形し、各種試験片を作成して、上記各種測定法に従って、MFR、曲げ弾性率、アイゾット衝撃値、引張り伸び、熱変形温度、塗装性（耐油脂汚染性）の測定を行った。その評価結果を表10、表11及び表12に示す。

【0036】

【表1】

(9)

特開平11-29688

15

16

表 3

種類	(C) 成分: エチレン・ブテン共重合体			
	M F R (g/10分)	融解温度 (°C)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	ブテン含量 (重量%)
EBM-1	6.5	29	0.864	33
EBM-2	10	27	0.864	33
EBM-3	2.5	31	0.863	32
EBM-4	40	32	0.864	33
EBM-5	0.4	27	0.863	32
EBM-6	6.5	71.5	0.887	18

[0039]

\* \* [表4]

表 4

種類	(D) 成分: ブロック構造を有するエラストマー					
	M F R (g/10分)	融解温度 (°C)	PE 部分		エラストマー部分	
			比率 (重量%)	比率 (重量%)	1, 2-重合比率 (重量%)	構造
エラストマー-1	2.8	99.7	30	70	78	トリブロック
エラストマー-2	18	99.9	27	73	74	トリブロック
エラストマー-3	1.2	98.3	29	71	70	トリブロック
エラストマー-4	100	98.2	28	72	75	トリブロック
エラストマー-5	0.1	98	31	69	74	トリブロック
エラストマー-6	2.5	113	80	20	80	トリブロック
エラストマー-7	3.1	45	5	95	76	トリブロック
エラストマー-8	2.2	98.5	32	68	73	ジブロック

[0040]

\* \* [表5]

表 5

種類	(D) 成分: ブロック構造を有するエラストマー			
	M F R (g/10分)	PS 部分比率 (重量%)	エラストマー部分比率 (重量%)	構造
エラストマー-9	12.0	20	エチレン/ブテン 80	トリブロック
エラストマー-10	3.5	30	エチレン/プロピレン 70	トリブロック
エラストマー-11	0.4	37	エチレン/プロピレン 63	ジブロック

[0041]

[0042]

[表6]

[表7]

表 6

(E) 成分: タルク		
種類	平均粒径 ( $\mu$ m)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
タルク-1	2.8	4.0
タルク-2	6.8	2.8

40

(10)

特開平 11-29688

17

18

表

7

	(A) 成分		(B) 成分		(C) 成分		(D) 成分		タ ル ク	
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%
実施例 1	PP-1	63	PEX-1	8	EBM-1	8	エラストマー-1	1	タルク-1	20
実施例 2	PP-1	61	PEX-1	9	EBM-1	9	エラストマー-1	1	タルク-1	20
実施例 3	PP-1	67	PEX-1	6	EBM-1	6	エラストマー-1	1	タルク-1	20
実施例 4	PP-1	58	PEX-1	8	EBM-1	8	エラストマー-1	1	タルク-1	25
実施例 5	PP-1	66	PEX-1	8	EBM-1	8	エラストマー-1	1	タルク-1	17
実施例 6	PP-1	61	PEX-1	8	EBM-1	8	エラストマー-1	3	タルク-1	20
実施例 7	PP-2	63	PEX-1	8	EBM-1	8	エラストマー-1	1	タルク-1	20
実施例 8	PP-3	63	PEX-1	8	EBM-1	8	エラストマー-1	1	タルク-1	20
実施例 9	PP-1	63	PEX-3	8	EBM-2	8	エラストマー-1	1	タルク-1	20
実施例 10	PP-1	63	PEX-2	8	EBM-3	8	エラストマー-1	1	タルク-1	20
実施例 11	PP-1	63	PEX-1	8	EBM-1	8	エラストマー-2	1	タルク-1	20
実施例 12	PP-1	63	PEX-1	8	EBM-1	8	エラストマー-3	1	タルク-1	20
実施例 13	PP-1	63	PEX-1	8	EBM-1	8	エラストマー-8	1	タルク-1	20
実施例 14	PP-1	67	PEX-1	6	EBM-1	6	エラストマー-9	1	タルク-1	20
実施例 15	PP-1	67	PEX-1	6	EBM-1	6	エラストマー-10	1	タルク-1	20
実施例 16	PP-1	67	PEX-1	6	EBM-1	6	エラストマー-11	1	タルク-1	20

[0043]

[表8]

(11)

特開平11-29688

19

20

表

8

	(A) 成分		(B) 成分		(C) 成分		(D) 成分		タ ル ク	
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%
比較例 1	PP-1	73	PEX-1	3	EBM-1	3	エラストマー-1	1	タルク-1	20
比較例 2	PP-1	47	PEX-1	21	EBM-1	11	エラストマー-1	1	タルク-1	20
比較例 3	PP-1	68	PEX-1	6	EBM-1	6	エラストマー-1	0	タルク-1	20
比較例 4	PP-1	53	PEX-1	10	EBM-1	6	エラストマー-1	11	タルク-1	20
比較例 5	PP-1	73	PEX-1	10	EBM-1	6	エラストマー-1	1	タルク-1	10
比較例 6	PP-1	56	PEX-1	6	EBM-1	6	エラストマー-1	1	タルク-1	30
比較例 7	PP-4	66	PEX-1	6	EBM-1	6	エラストマー-1	1	タルク-1	20
比較例 8	PP-5	63	PEX-1	8	EBM-1	8	エラストマー-1	1	タルク-1	20
比較例 9	PP-6	63	PEX-1	7	EBM-1	9	エラストマー-1	1	タルク-1	20
比較例 10	PP-7	66	PEX-1	6	EBM-1	6	エラストマー-1	1	タルク-1	20
比較例 11	PP-8	66	PEX-1	6	EBM-1	6	エラストマー-1	1	タルク-1	20

【0044】

\* \* 【表9】

表

9

	(A) 成分		(B) 成分		(C) 成分		(D) 成分		タ ル ク	
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%
比較例 12	PP-1	63	PEX-4	9	EBM-1	7	エラストマー-1	1	タルク-1	20
比較例 13	PP-1	63	PEX-5	9	EBM-1	7	エラストマー-1	1	タルク-1	20
比較例 14	PP-1	63	PEX-6	8	EBM-4	8	エラストマー-1	1	タルク-1	20
比較例 15	PP-1	67	PEX-7	6	EBM-5	6	エラストマー-1	1	タルク-1	20
比較例 16	PP-1	63	PEX-1	8	EBM-6	8	エラストマー-1	1	タルク-1	20
比較例 17	PP-1	67	PEX-4	6	EBM-3	6	エラストマー-4	1	タルク-1	20
比較例 18	PP-1	67	PEX-4	6	EBM-3	6	エラストマー-5	1	タルク-1	20
比較例 19	PP-1	67	PEX-4	6	EBM-3	6	エラストマー-6	1	タルク-1	20
比較例 20	PP-1	67	PEX-4	6	EBM-3	6	エラストマー-7	1	タルク-1	20
比較例 21	PP-1	61	PEX-1	9	EBM-1	9	エラストマー-1	1	タルク-2	20

【0045】

【表10】

	MFR (g/10分)	曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	IZOD衝撃強度 (kg・cm/cm)	引張り伸び (%)	加工硬度	熱変形温度 (℃)	耐油汚染性
実施例 1	29.3	25.300	27	500以上	81	131	○
実施例 2	27.6	24.000	48	500以上	78	128	○
実施例 3	33	27.100	17	500以上	86	134	○
実施例 4	27.5	29.000	29	500以上	78	134	○
実施例 5	30.9	23.800	20	500以上	81	128	○
実施例 6	28	24.900	33	500以上	78	128	○
実施例 7	36	26.000	20	500以上	82	132	○
実施例 8	20	25.000	45	500以上	80	130	○
実施例 9	28.5	24.900	26	500以上	82	131	○
実施例10	29.2	24.100	30	500以上	80	130	○
実施例11	30.5	24.200	28	500以上	80	130	○
実施例12	29	25.000	20	500以上	81	132	○
実施例13	29.6	25.500	25	500以上	81	133	○
実施例14	33.8	26.800	19	500以上	85	133	○
実施例15	33.3	26.700	18	500以上	86	135	○
実施例16	30.6	27.300	16	500以上	85	134	○

[0046]

【表11】

(13)

特開平11-29688

表 23  
11

24

	MFR (g/10分)	曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	I ZOD衝撃強度 (kg・cm/cm)	引張り伸び (%)	表面硬度	熱変形温度 (℃)	耐油汚染性
比較例 1	40	30.800	6	30	95	139	×
比較例 2	16.5	17.600	50以上	500以上	59	118	○
比較例 3	33.9	27.200	13	500以上	86	134	△
比較例 4	20.5	19.000	50以上	500以上	62	122	○
比較例 5	29.8	18.800	50以上	500以上	78	124	○
比較例 6	31.5	31.000	38	33	79	136	△
比較例 7	65.3	26.900	8	15	87	133	○
比較例 8	7	24.000	50以上	500以上	80	129	○
比較例 9	29.6	19.200	29	500以上	69	123	○
比較例 10	32.1	26.900	12	420	80	133	△
比較例 11	35	27.200	13	500以上	80	131	○

【0047】

\* \* 【表12】

表 12

	MFR (g/10分)	曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	I ZOD衝撃強度 (kg・cm/cm)	引張り伸び (%)	表面硬度	熱変形温度 (℃)	耐油汚染性
比較例 12	33.2	25.000	30	500以上	83	130	×
比較例 13	32.9	24.400	39	500以上	74	127	○
比較例 14	45.1	23.900	18	500以上	73	129	△
比較例 15	23.3	27.900	8	305	83	133	○
比較例 16	29.5	25.600	24	500以上	84	131	×
比較例 17	33.5	26.800	13	500以上	85	130	○
比較例 18	33	27.300	13	500以上	86	133	○
比較例 19	32.9	27.000	11	500以上	85	133	○
比較例 20	28.1	24.800	14	500以上	78	129	○
比較例 21	29	19.000	18	500以上	80	127	○

(14)

特開平 11-29688

25

26

【0048】

【発明の効果】高流動性で極めて高い結晶性を有するプロピレン単独重合体部分を備えたプロピレン・エチレンブロック共重合体樹脂に、エチレン・オクテンランダム共重合体と、特定のエチレン・ブテン共重合体、ブロック構造を有するエラストマー及びタルクを特定の割合で\*

\*配合することにより得られる本発明の塗装性が改良された熱可塑性重合体組成物は、射出成形時の加工性が良好で、外観にも優れ、曲げ弾性率、耐衝撃性、引張り伸び、耐熱性、表面硬度が良好で、かつ塗装性にも優れた、自動車内装部品等の射出成形品に好適な熱可塑性重合体組成物である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 岩 井 久 幸

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 残 華 幸 仁

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社四日市技術センター内

(72)発明者 石 井 泉

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社四日市技術センター内

(72)発明者 佐 藤 寛 樹

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社四日市技術センター内